

公開特許公報

①特開昭 49-23216

④公開日 昭49.(1974)3.1

②特願昭 47-63666

③出願日 昭47.(1972)6.27

審査請求 未請求 (全4頁)

序内整理番号

⑤日本分類

710641

21A43

652641

21B34

特許長官井 土 武 久 殿 昭和47年6月27日

1. 発明の名称

着色フロートガラスの製造方法

2. 発明者

住所 東京都大田区山王4-6-3

氏名 佐藤成実

3. 特許出願人 T100 外/名

住所 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号
(004) 旭硝子株式会社

氏名 代表取締役 金田元治

4. 代理人

住所 (〒105) 東京都港区芝平町26 第2文成ビル

氏名 (6553)弁理士 元橋賢治 ほか1名

5. 添付書類の目録

(1) 明細書	1通
(2) 図面	1通
(3) 委任状	1通
(4) 願書副本	1通

47 063666



明細書

1. 発明の名称

着色フロートガラスの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 熔融金属浴に沿つてガラスリボンを前述させる間に、リボンの上表面に保持された着色のための熔融金属のプールと浴との間に印加された直流電圧の下で金属をガラスの上表面層に電解的に移動することによつて製造される。

従来、このプロセス(一般にエレクトロフロートプロセスと呼ばれる)においては、ガラスリボン上にこれを横断して設けられた鋼からなる棒状の陽極とガラス表面との間に、鋼と銅とからなる熔融金属のプールが保たれる。陽極を熔融金属浴中に設け、ガラスを通して金属がイオン化する程度の5 VOLT程度の低い直流電圧を印加し、プールから金属をイオンの形でガラスの上表面層に移動させる。表面層に導入された金属イオンは、熔融金属の浴を保護するため浴に覆つている水素を含む還元性雰囲気の影響により還元され、コロイド状に戻る。かくしてガラス表面層に生じた銅のコロイド粒子によりガラスはブロンズ色を帯びる。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高い反射率と低い反射光色純度を有する着色フロートガラスの製造方法に関する。

このようにしてつくられた従来の着色フロートガラスには、反射光が低くかつ反射光の色純度が高いという欠点があつた。例えば、従来の着色フロートガラスの一例の可視光反射率は約1.0%、反射光の色純度は約30%である。従つて太陽光の遮断するための遮光ガラスとして用いる場合、その効果は小さく、かつ反射映像が強いブロンズ色を帯びる。

上記の如き難点を解決するため、本発明者は、先に、特願昭45-111501号において、エレクトロ・フロート・プロセスにおいて高反射率、低反射光色純度の着色フロートガラスの製造することを開発した。この方法によれば、陽極と陰極との間に約1.5~3.0 voltの直流電圧を印加することにより、可視光反射率約1.5~3.0%反射光色純度約3~20%の着色フロートガラスを製造することができる。このような方法で製造される着色フロートガラスは、ガラスの厚みによって異なるけれども、その可視光透過率は20~40%、可視光色純度

10~20%であり、その用途によつては可視光透過率をもつと向上させて室内を明るくすることあるいは反射光色純度を10%以下として中性色に近づけることが要望される。

本発明者は、上記課題の解決のため、種々検討を行ない、その結果、着色用熔融金属のプール中にアンチモンを少量導入することによつて、可視光透過率を4.5%以上程度、可視光色純度を10%以下にすることに成功した。

次に本発明を添附図面に因して説明する。

熔融ガラス1はガラス熔融炉のフォアヘースから流入し、トライル2によつて流量をコントロールされてスペウト3から熔融金属浴4に送入される。熔融金属浴4は通常スズからなり、耐火物質の底部構造5、側壁6及び上部構造7から構成されたタンク内に収容される。浴4の上部空間は通常窒素と水素とからなる非酸化性雰囲気が保たれ、浴の酸化を防止する。

熔融金属浴4の表面においてガラスはリボンの形に拡がる。かくして形成されたガラスリボ

ン10は浴4に沿つて前進する間にファイアポリッシュされると共に所定の巾と厚みとを与えられ、ついで充分冷却された後タンクの出口の外に設けられた搬送ローラー9によつて引き出される。

帶の上部空間及び浴の中には、温度開始器が設けられ、ガラスリボン及び帶の温度を調節する。一般にガラスは、約1000~1100°Cで浴上に流入され、約600~650°Cでタンクから引き出される。

ガラスリボン10が浴4に沿つて前進している間にガラスリボンの上表面層に着色用金属が導入される。銅、錫及びアンチモンからなる熔融金属のプール11がガラスリボン10の上面に接して設けられる。プール11の上に接して銅からなる棒状の陽極12が設けられ、これはタンクに取付けられたビーム14に支持棒13によつて支持されている。

陽極11の両端15は、タンクの外において直流電源17に接続される。一方、陰極16は、

熔融金属浴4に浸没されている。かくしてガラスリボンを通して陽極と陰極との間に、直流電圧が印加され、熔融金属のプールから金属がイオンの形でガラスリボンの上表面に移動し、ついで還元されコロイド状になる。

熔融金属のプールに保持される金属は、銅、錫及びアンチモンである。通常、これらの金属は、作業の開始時のプールの形成に當つては三元合金、二元合金例えばSn-Pb、Sn-Cu合金又はこれらの単独の金属をペレット状又は錐状で陽極の下に供給してプールを形成する。そして連続的に操業している間ににおいては、銅は、主として、陽極を銅から構成することによつて電解的にプールに供給される。一方、錫とアンチモンとは、Sn-Pb合金をペレット又は錐状で陽極の上流側に定期的に供給し、プールに合体させるのが適当である。プールに供給するアンチモンの量は、錫の重量比として表現して(即ちSn/Pbとして)0.5/9.25~1.0/9.0より望ましくは1.5/9.85~5/9.5とする。

アンチモンの量が少ないと、その効果が認められず、他方余り多いとヘースが出やすいためである。

陽極と陰極との間に印加される直流電圧は約1.5~5.0 voltに設定される。1.5 voltより低い場合にはガラスの反射率が低下するからである。一方、5.0 voltよりも大きくなると反射率が低下すると共に反射光の色純度が増加するので不適当である。直流電圧は上記範囲中適宜しくは3.0~4.5 voltとする。

坩埚金属のプールは、ガラスリボンの厚み及び巾がほぼ最終的な値に達した所即ちガラスリボンの温度がほぼ900℃になつた所以障ならば、設置され得るが、本発明においては、プールはガラスの温度が約640~750℃より遙かに高くは約670~710℃の範囲の所でガラスリボンに接して設けられるべきである。ガラスの温度が余り高いときには、多量の着色用金属がガラス表面に導入される結果、ガラスの可視光透過率が低下する。一方余り低温であると、

塗素と水素とからなり、水素は、約5~20%とする。ガラス中に導入された金属の量元の度合を調節するため、ガラスリボンの進行速度が大きい程水素の濃度を増大させる。

実際の作業に當つては、以上の条件の調節の外に、ガラス表面に生ずることがあるヘースの防止のため、プールの下流側にプールから蒸発する熱の蒸気を吸引するための装置を設けるのが望ましい。更に、着色性金属を含まないかつ電圧をかけていない例えは、船あるいはズメのプールを下流側に設け、沈着した金属をぬぐい取ることも有効である。

以上の如くして製造された着色フロートガラスの上表面層には、それぞれ約2.5 μm程度の銀及び錫が含まれ、アンチモンは約1.0 μm程度含まれる。又、エントマイクロアナライザによる分析及び電子顯微鏡による観察によれば、ガラス表面層の表面から約10μmの厚みまでに導入された金属の大部分が存在し、それよりも深い所に向つて逐次濃度を減じていることが判

(b)

着色用金属の導入量が減少したりヘースが発生して所望の光学的及び着色特性が得られない。

ガラス表面層に導入される金属の全量は、電気量すなわち陽極と陰極との間を流れる電流の値とプールとの接触時間とによつて決定される。上記接触時間は、ガラスリボンの進行方向に因してのプールの長さ及びガラスリボンの進行速度により決定される。上記プールの長さは陽極の長さにほぼ等しい。

一定の透過及び反射特性を有する着色ガラスを得るためにには、ガラス表面に導入される金属の全量を一定に保つべきであり、そのためには、電圧、プールと接する所のガラスの温度及び陽極の長さが一定である場合には、ガラスリボンの進行速度が増大するに従つてほぼ比例的に電流の値を増大させるとよい。

陽極の長さに因して、特に制限はないが、通常10~60mmとする。尚、陽極の巾はガラスリボンの巾よりも若干小さくする。

坩埚金属浴の上部空間に保たれた雰囲気は、

つた。金属時に着色作用をもたらす銀は、平均粒径約500Åのコロイド粒子として存在している。

次に本発明方法による着色フロートガラスの製造と製品の例を特願昭45-111501号の方法(参考例-1)及び従来法(参考例-2)と比較して、表に示す。

製造条件	実施例	参考例	
		1	2
ガラスリボンの温度	192m/h	175m/h	175m/h
ガラスリボンの厚み	8μm	8μm	8μm
水素の濃度	8%	13%	13%
プールと接するガラスの温度	680℃	690℃	720℃
プールの成分	Pb, Cu, Sb	Pb, Cu	Pb, Cu
電 壓	37V	25V	3V
電 流	4.8A	5.5A	3.6A
製品の特性			
可視光透過率	48.2%	35%	55%
透過光主波長	580μm	580μm	575μm
透過光色純度	6%	16%	18%
透過光の色調	淡褐色	褐色	褐色
可視光反射率	25%	23%	10%
反射光主波長	566.7μm	540μm	580μm
反射光色純度	10%	5%	3.5%
反射光の色調	中性乃至淡褐色	中性乃至淡褐色	褐色

実験例に因し、作業の開始に當つては、第1と即 $Tb = 2.5 / 9.75$ の Tb -錫合金とによりブールを形成し、作業中には上記合金のペレットをブールに定期的に補充した。(錫はその後は錫の層面から補充される。)一方、参考例1.2の場合、 Tb -Cu 合金 ($Tb 9.9$, Cu 1) で最初ブールを形成し、その後は錫のペレットを定期的にブールに補充した。

以上の結果より、本発明方法により優れた通過及び反射特性の着色フードガラスが得られることが認められる。この機構については、明確には記載されていないが、アンチモンの添加により、ガラス表面層に生じた金属特に錫のゴーリドの状態が変化しガラスの色調及び光学的特性を変えるからと考えられる。

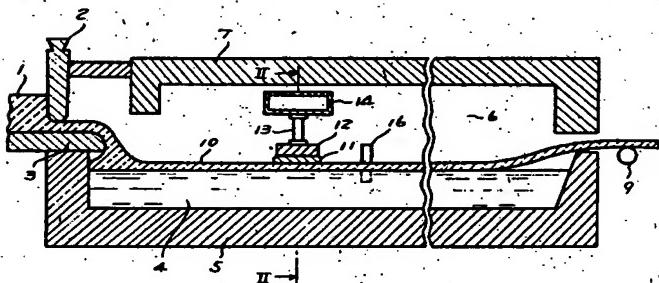
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明方法を実施するための装置の断面図、第2図は第1図のⅠ-Ⅰ断面図である。

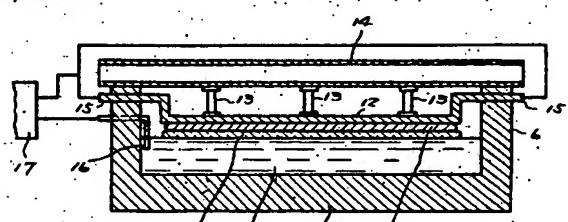
1...被膜ガラス 4...被膜金属層

代理人 元田晋治外1名

第1図



第2図



6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所 横浜市鶴見区東寺尾町1258-1
氏名 葉山洋海

(2) 特許出願人

住所

氏名

(3) 代理人

住所 (〒105) 東京都港区芝平町26 第2文成ビル
氏名 介理士 梅村繁郎